

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Кашиной Марии Владимировны на тему: «Фотокаталитические системы на основе диаминокарбеновых комплексов платины», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Научная и практическая значимость диссертации соискателя заключается в разработке относительно простых методов синтеза комплексов платины(II) и палладия(II) с металло-N-гетероциклическими лигандами, что является крайне востребованным направлением в катализе. Одним из наиболее интересных практических результатов стало получение диаминокарбеновых комплексов платины(II) и бискарбеновый комплекс палладия(II), проявляющих фосфоресценцию в твердой фазе при комнатной температуре. Причём эти соединения предлагаются к использованию в качестве нового типа люминофоров. Нельзя также не отметить выявленные в результате кристаллизационных экспериментов ряда исследуемых комплексов нековалентные взаимодействия металл ... сера. Изучение подобных типов слабых межатомных контактов является одним из фронтиров современной кристаллохимии. Полученные в ходе исследований результаты подробно изложены в четырёх основных главах диссертации, а также кратко и чётко сформулированы в виде четырёх защищаемых положений. Высокий уровень представленной диссертационной работы, как и самого диссертанта, не вызывает вопросов и подтверждается публикацией результатов исследований в четырёх статьях, опубликованных в журналах, входящих в Q1 международных реферативных баз данных Web of Science и Scopus.

В процессе знакомства с диссертацией возникло несколько вопросов и комментариев в следствии отсутствия данной информации в тексте работы, или в связи с недостаточно подробным освещением обозначенных моментов.

1. Как отмечает диссертант в Гл. 2.2.2, комплекс 33 способен кристаллизоваться в различных кристаллических структурах в зависимости от условий синтеза. Такое нередко случается в синтетических экспериментах, когда используются различные растворители. Но в данном случае используется один и тот же хлороформ, хотя и при различной интенсивности испарения. Может ли диссертант предположить, какие процессы в кристаллизационной системе приводят к получению фактически различных по строению молекул (в форме 33А, по всей видимости, реализуется металлофильное взаимодействие, а в форме 33Б – нет)? Проводились ли попытки получить аналогичный результат (кристаллизацию разных форм в зависимости от условий синтеза) в других исследованных системах? Если это характеристика именно данного комплекса, то есть ли предположение, что именно из координационного окружения может влиять на такое поведение?

2. Как было отмечено выше, одним из самых визуально красивых результатов исследования можно считать получение фосфоресцирующих комплексов Pt и Pd. Но проводились ли какие-либо исследования химической и физической устойчивости данных веществ, чтобы рекомендовать их в качестве люминофоров, как это отмечено в начале текста диссертации?

3. Оценивался ли диссертантом вклад слабых водородных связей и стекинговых взаимодействий в образование кристаллических структур исследованных соединений? Были ли обнаружены случаи, когда симметрия (конформация) комплекса в кристаллической структуре оказывалась идентичной или близкой таковой в растворе?

Стоит отметить, что в диссертационной работе встречаются различные неточности и ошибки, связанные, в основном, с использованием русскоязычных аналогов иностранных кристаллографических терминов. Правда, это не сильно сказывается на восприятии текста. Например, в подписях к рисункам с изображением изученных комплексов фигурирует фраза «термальные эллипсоиды» вместо более корректной «эллипсоиды тепловых колебаний». В таблицах с кристаллографическими данными соединений используется термин «трехклинная» сингония вместо «триклинной». В Гл. 2.4.2 подчеркивается «низкая пространственная группа симметрии $P2_1/c$ » соединений 40-43, хотя симметрии выше данной нет ни у одного соединения, исследованного в данной работе. Кстати, буквенные обозначения в записи группы симметрии принято указывать курсивом. В подписи к Рис. 2.12 можно обнаружить даже просторечный географический термин «Спектры люминесценции комплексов ... в тверди». И др.

Несмотря на вышеуказанные небольшие замечания, которые носят скорее рекомендательный характер, хочется отметить высокий уровень диссертационной работы. С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Кашиной Марии Владимировны на тему: «Фотокаталитические системы на основе диаминокарбеновых комплексов платины» соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия;

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой приводится разработка нового метода получения металлоорганических комплексов, используемых в фотокаталитических реакциях, что имеет существенное значение для развития химической отрасли страны.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021

№ 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ, а её автор – Кашина Мария Владимировна, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Член диссертационного совета

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор Кафедры кристаллографии
Института наук о Земле
Санкт-Петербургского
государственного университета



Гуржий Владислав Владимирович

30 января 2025 г.